

(19)

**KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE****KOREAN PATENT ABSTRACTS**(11)Publication  
number:**1020020023489****A**(43)Date of publication of application:  
**29.03.2002**(21)Application  
number:**1020000055751**

(71)Applicant:

**SAMSUNG SDI CO.,  
LTD.**

(22)Date of filing:

**22.09.2000**

(72)Inventor:

**HAN, SE JONG  
KIM, GI HO  
NOH, HYEONG GON**

(51)Int. Cl

**H01M 10 /40****(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** Provided is a lithium secondary battery which has improved stability against the expansion or explosion of the battery due to the increase of the inside pressure when the battery is over charged or left at high temperature for a long time. **CONSTITUTION:** The battery comprises: a cathode containing lithium-containing metal oxides such as  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiCoO}_2$  and an anode consisting lithium metal, lithium alloy or carbon material such as carbon or graphite; an electrode assembly being composed of a highly porous separator of a roll type or multiplex layer type between two electrodes, the separator being polyethylene, polypropylene or their mixture; the electrolyte consisting of lithium salt and non aqueous organic solvent; and the assembly being sealed with 0.2-5g of methyl or ethyl 2-cyanoacrylate at the top to bottom.

copyright KIPO 2002

**Legal Status**

Date of request for an examination (20000922)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20030527)

Patent registration number (1003889050000)

Date of registration (20030612)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

08-28 19:11 MON FROM:

TO: 06 6942 2313

PAGE: 02

국내 공개특허정보 등록 2002-0023489호 (2002.03.29) 1주

등록 2002-0023489

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.  
H01H 10/40(11) 공개번호 등록 2002-0023489  
(43) 공개일자 2002년 08월 29일

(21) 출원번호	10-2000-0055761
(22) 출원일자	2000년 09월 22일
(71) 출원인	삼성에스디아이 주식회사 김순택
(72) 발명자	경기 수원시 팔달구 신동 57번지 노현곤 서울특별시종로구 화동 29번지 김기호 충청남도천안시성성동 508번지 한세중
(74) 대리인	충청남도천안시신방동 삼일원아파트 101동 908호 이영필, 최홍수, 이해영

심사청구: 있음

## (54) 리튬 이차 전지

요약

본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 리튬-할로겐 염의 산화물과 포함하는 캐소드, 금속 리튬, 리튬 합금 또는 탄소재를 포함하는 애노드 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 다공성 세퍼레이터로 이루어져 있는 전극 조립체, 및 리튬염과 비수계 유기 용매를 함유한 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 전극 조립체의 상부, 하부 또는 상·하부 모두가 활성 2-시아노아크릴레이트에 의해 집적되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 전지의 과충전 또는 과방전 시에 내부압력증가에 의한 전지의 팽창이나 폭파에 대한 안정성 향상된 전지이다.

도면

도 1

도 2

## 도면의 간단한 설명

도 1은 종래기술에 따른 리튬 이온 전지의 일례를 모식적으로 도시한 분리사시도이고,  
도 2는 종래기술에 따른 리튬 이온 전지의 다른 일례를 모식적으로 도시한 분리사시도이다.  
〈도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명〉

10, 21... 전극 조립체 11, 22... 케이스  
13, 13', 24, 24'... 전극 단자

## 본 발명의 상세한 설명

## 본 발명의 목적

## 본 발명이 해결하는 과제와 및 그 과제의 해결방법

본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로서 보다 상세하게는 안전성, 신뢰성 등이 향상된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

리튬 이차 전지는 리튬 이온이 캐소드와 애노드 사이를 왕복함으로써 전기를 발생시킨다. 이러한 리튬 이차 전지는 니켈 카드뮴 전지 및 니켈 수소전지에 비하여 부피 대비 에너지 밀도가 높고 전압이 높고, 전지의 무게는 이러한 니켈 카드뮴 전지와 니켈 수소 전지에 비하여 1/2 정도밖에 안되기 때문에 휴대용 전자기기의 소형 경량화 및 장시간 사용에 적합하다.

상술한 바와 같이 리튬 이차 전지는 종래의 니켈 카드뮴 전지 및 니켈 수소 전지에 비하여 전압이 높고 현재 많은 충방전 사이클이 가능하고 환경문제를 일으키지 않기 때문에 차세대 고성능 배터리로 많은 관심을 받고 있다. 그러나, 리튬 이차전지는 폭발 등의 위험성이 있어 안전성을 확보하는 것이 큰 관건이

08-28 19:11 MON FROM:

TO: 06 6942 2313

PAGE: 03

국 2002-0023489

되고 있다.

한편, 리튬 이차 전지는 전해질의 종류에 따라서 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 전지와 고체형 전해질용 사용하는 리튬 이온 폴리머 전지로 나눌 수 있다.

리튬 이온 전지는 전극 조립체를 밀봉하는 케이스로서 원형형 케이스 또는 각형 케이스를 사용하는 것이 일반적이다. 그러나 최근에는 이러한 케이스 대신 파우치를 사용하는 방법이 각광받고 있다. 그 이유는 케이스로서 파우치를 사용하면, 단위용량 및 제적량 에너지밀도가 보다 높아지고 전지의 박형화 및 경량화가 가능해질 뿐만 아니라 케이스 재료비가 적게 되기 때문이다.

도 1은 케이스로서 파우치를 사용하는 리튬 이온 전지의 일례를 모식적으로 도시한 분리사시도이다.

도 1을 참조하면, 리튬 이온 전지는 캐소드(11), 애노드(12) 및 세퍼레이터(13)를 포함하는 전극 조립체(10)와, 이 전극 조립체(10)를 감싸서 밀봉하는 케이스(11)를 구비하여 이루어진다. 이 때 전극 조립체는 캐소드와 애노드 사이에 세퍼레이터를 삽입하고 이를 권취하여 형성한 것이다. 그리고 상기 전극 조립체(10)와 외부의 전기적 통로 역할을 하는 캐소드탭(12) 및 애노드탭(12')은 캐소드 및 애노드로부터 인출되어 전극 단자(13, 13')를 형성한다.

도 2는 종래의 리튬 이온 폴리머 전지의 일례를 모식적으로 도시한 분리사시도이다.

이를 참조하면, 리튬 이온 폴리머 전지는 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터를 구비하는 전극 조립체(21)와, 상기 전극 조립체(21)를 감싸서 밀봉하는 케이스(22)를 구비하여 이루어진다. 그리고 상기 전극 조립체(21)에서 형성된 전극단 외부로 유출하기 위한 전기적 통로 역할을 하는 전극 단자(또는 리드선)(24, 24')는 캐소드 및 애노드에 마련된 캐소드탭 및 애노드탭(23, 23')에 연결되며 케이스(22) 밖으로 소정 길이 노출되도록伸出된다.

상술한 바와 같은 도 1의 리튬 이온 전지 및 도 2의 리튬 이온 폴리머 전지에서는, 전극단자(13, 13') 및(24, 24')의 일부부분만을 노출시킨 채 케이스(11, 22) 내에 전극 조립체(10, 21)를 넣고 여기에 전해액을 주입한 다음, 밀봉 압력을 가하여 상기 케이스의 가장자리 부분과 하부 케이스의 가장자리 부분의 밀착성을 향상시키며 밀봉함으로써 전지를 완성하고 있다.

상기에서 설명한 바와 같이, 전해액은 충전 중에 휘발하므로 비정미 낮은 유기용매를 사용하는 경우, 전극 조립체나 파우치가 부풀는 현상이 발생한다. 또한, 이로 인하여 전지의 신뢰성 및 안전성이 저하된다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 방연형 전지로서 자외선이나 전자빔으로 경화시켜 만들거나, 열경화성 전극판 제5,279,910, 미국 특허 제5,972,539호, 미국 특허 제5,437,842호 및 미국 특허 제5,340,368호, 그러나, 상기 방법들을 실효적으로 적용하는 경우, 전극 조립체나 파우치가 부풀는 현상을 다소 완화시킬 수는 있지만, 아직도 만족할 만한 수준에 도달하지 못하였다.

#### 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 전해액에 의한 스푼링 현상을 효과적으로 억제하여 이로 인한 전지의 신뢰성 및 안전성 저하를 미연에 방지할 수 있는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

#### 본 발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

리튬-할로겐 금속의 산화물을 포함하는 캐소드, 금속 리튬, 리튬 합금 또는 탄소재를 포함하는 애노드 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 다공성 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서,

상기 전극 조립체의 상부, 하부 또는 상·하부 모두가 알릴 2-시아노아크릴레이트에 의해 접착되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 전극 조립체는 권취형 또는 적층형인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 알릴 2-시아노아크릴레이트의 알릴이 메틸, 에틸 및 부틸로 이루어진 것으로부터 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 리튬-할로겐 금속의 산화물을 포함하는 캐소드, 금속 리튬, 리튬 합금 또는 탄소재를 포함하는 애노드 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 다공성 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체를 제조한 후 이 전극 조립체의 상단, 하단 또는 상·하단 모두에 알릴 2-시아노아크릴레이트를 부가하고 소정의 압력을 가하여 복층한 전극 조립체를 포함함을 특징으로 한다.

상기 알릴 2-시아노아크릴레이트는 용출 속도를 하여 용해되는 성질을 가지고 있고, 또한 이렇게 형성되는 아크릴레이트계 필름은 접착력이 강하여 복판과 세퍼레이터 사이를 강하게 부착시켜 용출액 사이의 전해시 발생하는 가스에 의하여 전지가 팽창하는 것을 방지할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 상기 알릴 2-시아노아크릴레이트 중에서 바람직한 것은 메틸 2-시아노아크릴레이트, 에틸 2-시아노아크릴레이트 및 부틸 2-시아노아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다. 그리고, 상기 알릴 2-시아노아크릴레이트의 사용량의 제조되는 전지의 크기에 따라 변화되지만, 일반적으로 0.2 내지 5g 정도이다.

그리고, 본 발명에서 사용가능한 비수계 유기용매는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한이 없으며, 그 예를 보면, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 에틸에틸 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸부틸 카보네이트, 에

08-28 19:12 MON FROM:

TO:06 6942 2313

PAGE:04

국 2002-0023439

원프록시카보네이트, 에틸부틸카보네이트, 프로판렌 카보네이트, γ-부티로락톤, 1,3-디옥솔란, 테트라하이드로퓨란, 디에틸설프사이드 등이다. 그리고, 본 발명에서 사용가능한 리튬염은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한이 없으며, 그 예로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$  등을 들 수 있다.

또한, 캐소드, 애노드 및 다공성 세퍼레이터의 제조에 사용되는 물질 및 방법은 본 발명이 속하는 기술 분야에 널리 알려져 있는 리튬 이온 이차 전지의 제조에 사용되는 물질 및 방법이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다.

예를 들어 캐소드 활물질로는,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  등을 사용할 수 있고, 애노드 활물질로는 카본, 그래파이트 등을 사용할 수 있다. 또한, 도전제로는 카본블랙 등이 사용되고, 결합제로는 폴리비닐리덴, 폴루오라이드, 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리메틸렌글리콜 및 폴리비닐리덴폴루오라이드 등과 같은 폴리머계 물질 중에서 선택된 하나 이상이 사용될 수 있다. 또한, 다공성 세퍼레이터로는 폴리메틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 혼합물로 이루어진 세퍼레이터 등이 사용될 수 있다.

이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

#### <실시예 1>

캐소드 활물질, 도전제 및 결합제로 각각  $\text{LiCoO}_2$  (리튬 케미칼사로부터 입수가 가능) 94중량%, 카본블랙 (KMC 카본사로부터 상품명 SUPER-P로 입수가 가능) 3중량% 및 폴리비닐리덴 폴루오라이드 (엘프-아도켄사로부터 입수가 가능) 3중량%를 아세톤 600ml에 균일하게 분산시켜 캐소드 활물질 조성물을 형성하고, 이 캐소드 활물질 조성물을 알루미늄 호일에 캐스팅하고 건조하여 폭이 4.9cm이고, 두께가 147μm인 캐소드를 제조하였다. 상기 캐소드의 전단부를 편향하여 도려냄으로써 캐소드탭을 형성하였다.

음극 활물질, 도전제, 결합제로 각각 메조카본파이버 (페토카사로부터 상품명 NCF로 입수가 가능) 94중량%, 카본블랙 (엘프-아도켄사로부터 상품명 SUPER-P로 입수가 가능) 3중량% 및 폴리비닐리덴 폴루오라이드 (엘프-아도켄사로부터 입수가 가능) 10중량%를 아세톤 600ml에 균일하게 분산시켜 애노드 활물질 조성물을 형성하고, 이 애노드 활물질 조성물을 구리 호일 캐스팅하고 건조하여 폭이 5.1cm이고, 두께가 178μm인 애노드를 제조하였고, 이 애노드의 전단부를 편향하여 도려냄으로써 애노드탭을 형성하였다.

다음으로, 폭이 5.35cm이고, 두께가 18μm인 다공성 폴리메틸렌 세퍼레이터 (아시히사로부터 상업적으로 입수가 가능)를 앞서 제조한 애노드와 캐소드 사이에 삽입한 후에 압착하여 전극조립체를 제조하였다.

이 전극조립체에 상·하단 모두에 메탈 2-시아노아크릴레이트 0.7g을 주입한 후 1시간 동안 압착하였다. 그리고 이 전극 조립체를 파우치 안에 넣었다.

이어서 전공 조건하에  $\text{LiPF}_6$ 를 1.15M 포함하며, 에틸헥사보네이트, 디에틸카보네이트 및 디메틸카보네이트가 3:3:4의 중량비로 혼합된 전해액 (유베사로부터 상업적으로 입수가 가능)을 주입하고 화성하여 본 발명에 따른 리튬 이차 전지를 완성하였다.

#### <실시예 2>

메탈 2-시아노아크릴레이트 대신에 메탈 2-시아노아크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 완성하였다.

#### <실시예 3>

메탈 2-시아노아크릴레이트 대신에 부틸 2-시아노아크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 완성하였다.

#### <실시예 4>

캐소드 활물질, 도전제 및 결합제로 각각  $\text{LiCoO}_2$  (리튬 케미칼사로부터 입수가 가능) 94중량%, 카본블랙 (KMC 카본사로부터 상품명 SUPER-P로 입수가 가능) 3중량% 및 폴리비닐리덴 폴루오라이드 (엘프-아도켄사로부터 입수가 가능) 3중량%를 아세톤 600ml에 균일하게 분산시켜 캐소드 활물질 조성물을 형성하고, 이 캐소드 활물질 조성물을 알루미늄 호일에 캐스팅하고 건조하여 폭이 4.9cm이고, 두께가 147μm인 캐소드를 제조하였다. 상기 캐소드의 전단부를 편향하여 도려냄으로써 캐소드탭을 형성하였다.

음극 활물질, 도전제, 결합제로 각각 메조카본파이버 (페토카사로부터 상품명 NCF로 입수가 가능) 94중량%, 카본블랙 (엘프-아도켄사로부터 상품명 SUPER-P로 입수가 가능) 3중량% 및 폴리비닐리덴 폴루오라이드 (엘프-아도켄사로부터 입수가 가능) 10중량%를 아세톤 600ml에 균일하게 분산시켜 애노드 활물질 조성물을 형성하고, 이 애노드 활물질 조성물을 구리 호일 캐스팅하고 건조하여 폭이 5.1cm이고, 두께가 178μm인 애노드를 제조하였고, 이 애노드의 전단부를 편향하여 도려냄으로써 애노드탭을 형성하였다.

다음으로, 폭이 5.35cm이고, 두께가 18μm인 다공성 폴리메틸렌 세퍼레이터 (아시히사로부터 상업적으로 입수가 가능)를 앞서 제조한 애노드와 캐소드 사이에 삽입한 후에 처리용 방식으로 편향하여 압착하여 전극조립체를 제조하였다.

상기 캐소드 전극판과 애노드 전극판 사이에 폴리메틸렌 세퍼레이터를 개재한 다음, 이를 롤리온 방식으로 권취하여 전극 조립체를 만들었다.

이 전극조립체에 상·하단 모두에 메탈 2-시아노아크릴레이트 0.7g을 주입한 후 1시간 동안 압착하였다. 그리고 이 전극 조립체를 파우치 안에 넣었다.

이어서 전공 조건하에  $\text{LiPF}_6$ 를 1.15M 포함하며, 에틸헥사보네이트, 디에틸카보네이트 및 디메틸카보네이트가 3:3:4의 중량비로 혼합된 전해액 (유베사로부터 상업적으로 입수가 가능)을 주입하고 화성하여 본 발명에

09-28 19:12 MON FROM:

TO:06 6942 2313

PAGE:05

록 2002-0023489

따른 리튬 이차 전지를 완성하였다.

<실시예 5>

메탈 2-시아노아크릴레이트 대신에 메탈 2-시아노아크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 완성하였다.

<실시예 6>

메탈 2-시아노아크릴레이트 대신에 부틸 2-시아노아크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 완성하였다.

상술한 바와 같이 제조한 리튬 이차 전지는 알릴 2-시아노아크릴레이트가 전극 조립체 내에 포함되어 있는 점을 특징으로 하여 공함되고, 용해된 마크릴레이트계 폴리머의 점착성에 의해 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터의 부착성을 향상시켜 안정성 및 신뢰성 향상된 것으로 나타났다.

#### 특정의 효과

이상인 설명에서와 같이 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 전지의 과충전 또는 고온 방전시 에 내부압력 증가에 의한 전지의 팽창이나 폭발에 대한 안정성 향상된 전지이다.

본 발명의 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

#### (5) 청구의 범위

##### 청구항 1

리튬-합금 금속의 산화물을 포함하는 캐소드, 금속 리튬, 리튬 합금 또는 탄소재를 포함하는 애노드 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 다공성 세퍼레이터로 이루어져 있는 전극 조립체, 및 리튬염과 비수계 유기 용매로 이루어진 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서,

상기 전극 조립체의 상부, 하부 또는 상·하부 모두가 알릴 2-시아노아크릴레이트에 의해 장착되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

##### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 전극 조립체가 권회형인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

##### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 전극 조립체가 직육면체형인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

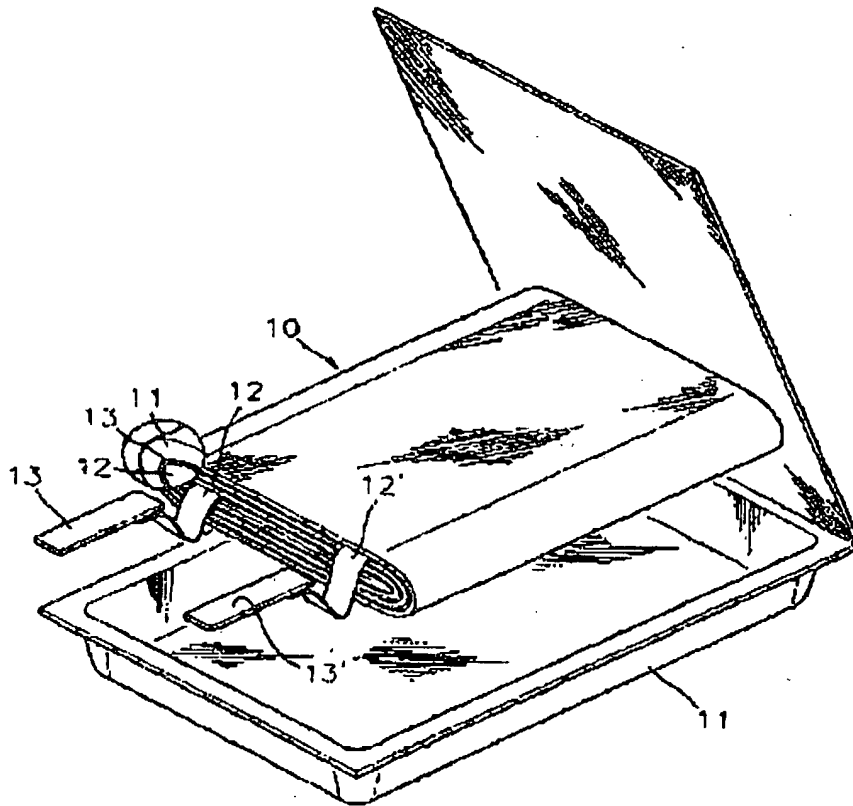
##### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 알릴 2-시아노아크릴레이트의 알릴이 메릴, 에틸 및 부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

도면

2002-0023489

5211



08-28 19:13 MON FROM:

TO: 06 6942 2313

PAGE: 07

№ 2002-0023489

582

